

中华人民共和国化工行业标准

天青石矿石中锶和钙含量的测定 EDTA 容量法

Celestite ores - Determination of strontium and calcium
contents - EDTA volumetric method

UDC 549.761.3

: 543.06

HG/T 2958.1-1988 (1997)

代替 GB 9018.1-88

1 主题内容与适用范围

本标准规定了 EDTA 容量法测定天青石矿石中的锶和钙含量。

本标准适用于氧化锶含量大于 10%，氧化钙含量大于 5% 的天青石矿石产品。

2 方法提要

试样经碳酸钠-氢氧化钠熔融，使锶、钡、钙等转化为碳酸盐，分离硫酸根等离子。沉淀用盐酸溶解，氨水分离干扰元素。在 $\text{pH} \approx 10$ 时，以铬黑 T-萘酚绿 B-达旦黄为指示剂，用 EDTA 络合锶钡及其他碱土金属。在硫酸钾存在下，用过量的硫酸镁置换 EDTA 络合物中的锶和钡，生成相应的硫酸盐，过量的镁离子用 EDTA 标准溶液滴定。由置换反应中所消耗的镁计算锶钡含量，差减钡量，求得氧化锶的含量。

在测定锶钡含量后的试液中，加草酸使钙生成草酸钙沉淀、过滤，用盐酸溶解沉淀。加一定量的镁溶液，在 $\text{pH} \approx 10$ 时，以铬黑 T-萘酚绿 B-达旦黄为指示剂，EDTA 标准溶液滴定钙镁含量。差减镁量，求得氧化钙含量。

3 试剂和溶液

- 3.1 无水碳酸钠 (GB 639-77);
- 3.2 碳酸钠; 5% 溶液;
- 3.3 碳酸钠洗液; 1% 溶液;
- 3.4 氢氧化钠 (GB 629-81);
- 3.5 过氧化钠;
- 3.6 三乙醇胺; 1+4 溶液;
- 3.7 盐酸 (GB 622-77); 1+1 溶液;
- 3.8 盐酸; 1+5 溶液;
- 3.9 盐酸; 1+9 溶液;
- 3.10 氨水 (GB 631-77);
- 3.11 氨水; 1+1 溶液;
- 3.12 甲基红 (HG 3-958-76); 0.1% 乙醇溶液;
- 3.13 无水乙醇 (GB 678-78);
- 3.14 乙醇; 1+4 溶液;
- 3.15 二乙基二硫代氨基甲酸钠 (铜试剂) (HG 3-962-76);
- 3.16 硫酸钾 (HG 3-920-76);

中华人民共和国化学工业部 1988-03-21 批准

1988-12-01 实施

3.17 氯化铵 (GB 658-77);

3.18 氯化铵洗液: 1% 溶液。称取 1g 氯化铵 (3.17) 溶于 100ml 水中, 加 1~2 滴氨水 (3.11);

3.19 氯化铵-氨水缓冲溶液 (pH≈10): 称取 67.5g 氯化铵 (3.17) 溶于水中, 加 570ml 氨水 (3.10), 用水稀释至 1000ml, 摇匀;

3.20 硫酸镁 (沪 Q/HG 22-119-81);

3.21 硫酸镁溶液: $c(\text{MgSO}_4) = 0.08\text{mol/L}$ 。称取 9.5g 硫酸镁 (3.20) 溶于 200ml 水中, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀;

3.22 硫酸镁溶液: $c(\text{MgSO}_4) = 0.03\text{mol/L}$ 。称取 3.6g 硫酸镁 (3.20) 溶于 200ml 水中, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀;

3.23 铬黑 T 指示液: 称取 0.2g 铬黑 T 溶于 10ml 氨水 (3.10) 和 40ml 无水乙醇 (3.13), 溶解完全后贮于棕色瓶中 (使用期 15d);

3.24 萘酚绿 B-达旦黄指示液: 称取 0.02g 萘酚绿 B 和 0.08g 达旦黄溶于 50ml 水中, 滴加 2~4 滴氨水 (3.11);

3.25 锌标准溶液: $c(\text{Zn}) = 0.02000\text{mol/L}$ 。称取 1.3076g 除去表面氧化膜的金属锌 (99.90%), 溶于 20ml 盐酸 (3.7), 溶解完全后蒸发至 10ml, 冷却, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀;

3.26 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) (GB 1401-78);

3.27 EDTA 标准溶液: $c(\text{EDTA}) = 0.02\text{mol/L}$;

3.27.1 配制: 称取 14.8g EDTA (3.26) 溶于 200ml 热水中, 冷却, 用水稀释至 2000ml, 摇匀。

3.27.2 标定: 吸取 20.00ml 锌标准溶液 (3.25) 置于 250ml 烧杯中, 加 50ml 水, 15ml 氯化铵-氨水缓冲溶液 (3.19), 4~5 滴铬黑 T 指示液 (3.23), 2~3 滴萘酚绿 B-达旦黄指示液 (3.24)。用 EDTA 标准溶液 (3.27) 滴定至溶液呈绿色为终点。

3.27.3 浓度的计算:

EDTA 的浓度 (c) 按式 (1) 计算:

$$c = \frac{c_1 V_1}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中: V_1 ——吸取的锌标准溶液的体积, ml;

V ——滴定时消耗 EDTA 标准溶液的体积, ml;

c_1 ——锌标准溶液的浓度, mol/L。

3.28 乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (HG 3-1098-77);

3.29 Zn-EDTA 溶液;

3.29.1 配制: 称取 21.9g 乙酸锌 (3.28), 37.2g EDTA (3.26) 溶于 500ml 水和 100ml 氨水 (3.11), 用水稀释至 1000ml, 摇匀。

3.29.2 标定: 吸取上述溶液 10.00ml, 加 60~80ml 水, 10ml 氨水 (3.11), 4~5 滴铬黑 T 指示液 (3.23), 2~3 滴萘酚绿 B-达旦黄指示液 (3.24)。用 EDTA 标准溶液 (3.27) 滴定至溶液刚变绿, 此时消耗 EDTA 标准溶液 0.3~0.4ml 即可, 否则加入计量的乙酸锌 (3.28) 或 EDTA (3.26) 予以调整。

3.30 草酸 (HG 3-988-76): 10% 溶液;

3.31 溴酚蓝 (HG 3-1224-79): 0.4% 溶液;

3.32 孔雀绿: 0.1% 溶液。

4 试样

试样通过 0.075mm 筛 (GB 6003-85), 于 105~110℃ 烘至恒重, 置于干燥器中冷却至室温。

5 分析步骤

5.1 称取 0.4g 试样 (称准至 0.0002g), 于预先铺有 3g 无水碳酸钠 (3.1) 的银坩埚中, 小心混匀, 加少许过氧化钠 (3.5), 4g 氢氧化钠 (3.4), 盖上坩埚盖 (留一缝隙)。将坩埚置于马弗炉中, 由低温慢慢升至 500℃, 停留 10min, 继续升至 700~750℃, 保持 30~40min, 取出冷却。将坩埚置于盛有 100ml 碳酸钠溶液 (3.2) 的 250ml 烧杯中, 加 15ml 三乙醇胺 (3.6), 盖上表面皿, 在电热板上加热浸取 (微沸 1h 以上)。用水洗净坩埚 [必要时用 2~3 滴盐酸 (3.9) 溶解坩埚壁上的残留物]。

用致密滤纸过滤, 用碳酸钠洗液 (3.3) 洗涤烧杯 4~5 次, 洗沉淀 12 次以上 (洗至无硫酸银)。滤液用 400ml 烧杯承接。此滤液为 A 溶液, 用于硫酸盐含量的测定。

5.2 将滤纸上的大部分沉淀用玻璃棒小心地转入原烧杯中, 漏斗盖上表面皿, 用 12ml 盐酸 (3.8) 分次溶解滤纸上的沉淀于原烧杯中, 用约 80ml 热水 [含数滴盐酸 (3.8)] 洗净滤纸。将烧杯移至电炉上 (玻璃棒末端压一小片滤纸), 加热煮沸 2~3min, 赶尽二氧化碳。取下, 加 1 滴甲基红指示液 (3.12), 滴加氨水 (3.11) 至溶液呈黄色并过量 4 滴, 加 0.5g 铜试剂 (3.15), 继续加热片刻。取下, 待沉淀凝聚后用中速定量滤纸过滤于 200ml 容量瓶中, 用热的氯化铵洗液 (3.18) 洗烧杯 3~4 次, 洗沉淀 8~10 次, 滤液滴加盐酸 (3.8) 至溶液呈红色再过量 1~2 滴。冷却后用水稀释至刻度, 摇匀。此液为 B 溶液。

5.3 锶的测定:

5.3.1 吸取 50.00ml 5.2 条制备的 B 溶液, 置于 250ml 烧杯中 (空白溶液补加 20ml 水), 加 10ml Zn-EDTA 溶液 (3.29), 10ml 氨水 (3.11), 4~5 滴铬黑 T 指示液 (3.23), 3~4 滴萘酚绿 B-达旦黄指示液 (3.24), 用 EDTA 标准溶液 (3.27) 滴定至溶液呈亮绿色 (不计读数)。

准确加入 10.00ml 硫酸镁溶液 (3.21), 2g 硫酸钾 (3.16), 搅拌使其溶解, 将烧杯移至电炉上加热并微沸 10min, 取下, 迅速用冷水冷却至室温。在搅拌下加 15ml 无水乙醇 (3.13), 静置片刻, 用致密滤纸过滤, 滤液用 250ml 烧杯承接, 用 25ml 乙醇 (3.14) 分次洗烧杯及沉淀 (每次用约 2ml 洗液洗烧杯以后, 再沿滤纸四周淋洗)。

5.3.2 在滤液中加 10ml 氨水 (3.11), 加热至 60~80℃, 加 3 滴铬黑 T 指示液 (3.23), 2 滴萘酚绿 B-达旦黄指示液 (3.24), 用 EDTA 标准溶液 (3.27) 滴定至溶液呈纯蓝色为终点。记下消耗 EDTA 标准溶液的体积。

5.4 钙的测定:

在 5.3.2 条滴定后的溶液中再滴加过量 0.5ml EDTA 标准溶液 (3.27), 将烧杯移至电热板上加热蒸发至 120ml。加 5ml 盐酸 (3.7), 20ml 草酸溶液 (3.30), 加热至沸, 加 2~4 滴溴酚蓝指示液 (3.31), 在不断搅拌下滴加氨水 (3.11), 中和至溶液呈紫色 ($\text{pH} \approx 4$), 在 70~80℃ 保温 15~20min。待溶液澄清后用致密滤纸过滤, 用水洗烧杯 4 次, 洗沉淀 5~6 次。

将滤纸打开, 紧贴原烧杯壁, 先用水将沉淀冲洗入烧杯中, 再用 10ml 热盐酸 (3.9) 分次淋洗滤纸, 最后用水洗数次至体积为 100ml, 弃去滤纸。加热煮沸 1~2min, 准确加入 5~25ml EDTA 标准溶液 (3.27) (视草酸钙沉淀量而定)。搅拌片刻, 加 1 滴孔雀绿指示液 (3.32), 用氨水 (3.11) 中和溶液呈蓝绿色, 准确加入 5.00ml 硫酸镁溶液 (3.21), 10ml 氨水 (3.11)。将溶液加热至 60~80℃, 加 3~4 滴铬黑 T 指示液 (3.23), 2 滴萘酚绿 B-达旦黄指示液 (3.24), 用 EDTA 标准溶液 (3.27) 滴定至溶液呈蓝绿色为终点。

同时作空白试验。

6 分析结果的计算

6.1 氧化锶的百分含量 (X_1) 按式 (2) 计算:

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 0.1036}{m \times \frac{50}{200}} \times 100 - \text{BaO}\% \times 0.6758 \quad \text{..... (2)}$$

式中: V_1 ——滴定空白试验溶液消耗 EDTA 标准溶液的体积, ml;

V_2 ——滴定试液消耗 EDTA 标准溶液的体积, ml;

c ——EDTA 标准溶液的浓度, mol/L;

m ——试样的质量, g;

0.1036——1.00ml EDTA 标准溶液 $c(\text{EDTA}) = 1.000\text{mol/L}$ 相当于氧化锶的质量, g;

0.6758——氧化钡换算为氧化锶的系数。

6.2 氧化钙的百分含量 (X_2) 按式 (3) 计算:

$$X_2 = \frac{(V_4 - V_3) \times c \times 0.05608}{m \times \frac{50}{200}} \times 100 \quad \text{..... (3)}$$

式中: V_3 ——滴定空白试验溶液消耗 EDTA 标准溶液的体积, ml;

V_4 ——滴定试液消耗 EDTA 标准溶液的体积, ml;

c ——EDTA 标准溶液的浓度, mol/L;

m ——试样的质量, g;

0.05608——1.00ml EDTA 标准溶液 $c(\text{EDTA}) = 1.000\text{mol/L}$ 相当于氧化钙的质量, g。

7 允许差

同一实验室内测定结果的差值应小于表 1 和表 2 中所示值。

表 1

氧化锶 (SrO)	允许差
10.00~20.00	0.40
>20.00~30.00	0.60
>30.00~40.00	0.80
>40.00	1.00

表 2

氧化钙 (CaO)	允许差
5.00~8.00	0.30
>8.00~15.00	0.50
>15.00	0.60

8 硫酸锶的换算系数

$$\text{SrSO}_4 (\%) = 1.7726 \times \text{SrO} (\%) \quad \text{..... (4)}$$

附加说明:

本标准由化学工业部化工矿山设计研究院归口。

本标准由化学工业部化工矿山设计研究院负责起草。

本标准主要起草人陈庚琳、辜丽华。